

4

POWERED BY Dialog

Prod. for inks, etc., radiation -curable, multistage latex polymer - by forming polymer from first and second stage polymers, partially neutralising acid functionality and reacting with epoxide cpd.

Patent Assignee: ROHM & HAAS CO; WOLFERSBERGER M H

Inventors: BECKLEY R S; NOVAK R W; SCHINDLER F J; WOLFERSBERGER M H

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
TW 216437	A	19931121	TW 93100775	A	19930205	199405	B
US 5306744	A	19940426	US 92993161	A	19921218	199416	
EP 602763	A1	19940622	EP 93300834	A	19930204	199424	
NO 9300420	A	19940620	NO 93420	A	19930208	199429	
AU 9332936	A	19940707	AU 9332936	A	19930210	199431	
CZ 9300170	A3	19940713	CZ 93170	A	19930210	199431	
SK 9300077	A3	19940706	SK 9377	A	19930209	199432	
BR 9300471	A	19940628	BR 93471	A	19930203	199433	
CA 2087570	A	19940619	CA 2087570	A	19930119	199433	
FI 9300559	A	19940619	FI 93559	A	19930209	199433	
JP 6211950	A	19940802	JP 9335370	A	19930224	199435	
HU 66368	T	19941128	HU 93314	A	19930208	199502	
US 5409971	A	19950425	US 92993161	A	19921218	199522	
			US 94191692	A	19940204		
CN 1088230	A	19940622	CN 93101524	A	19930215	199531	
NZ 245867	A	19960227	NZ 245867	A	19930209	199614	
ZA 9301024	A	19960327	ZA 931024	A	19930215	199619	
AU 670561	B	19960725	AU 9332936	A	19930210	199637	
IL 104680	A	19961114	IL 104680	A	19930210	199705	
EP 602763	B1	19971015	EP 93300834	A	19930204	199746	
DE 69314609	E	19971120	DE 614609	A	19930204	199801	
			EP 93300834	A	19930204		
ES 2107617	T3	19971201	EP 93300834	A	19930204	199803	
CN 1203248	A	19981230	CN 93101524	A	19930215	199920	
			CN 98108388	A	19930215		
CN 1226588	A	19990825	CN 93101524	A	19930215	199952	
			CN 98108389	A	19930215		
RU 2126428	C1	19990220	RU 935358	A	19930226	200022	

Priority Applications (Number Kind Date): US 92993161 A (19921218); US 94191692 A (19940204)

Cited Patents: 01 journal ref.; EP 172589 ; EP 331421 ; EP 342042 ; US 4244850

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
US 5306744	A		7	C08J-003/05	
EP 602763	A1	E	12	C08F-291/00	
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
JP 6211950	A		12	C08F-299/00	
US 5409971	A		8	C08J-003/05	Div ex application US 92993161
					Div ex patent US 5306744
ZA 9301024	A		24	C08L-000/00	
AU 670561	B			C08F-265/06	Previous Publ. patent AU 9332936
EP 602763	B1	E	14	C08F-291/00	
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
DE 69314609	E			C08F-291/00	Based on patent EP 602763
ES 2107617	T3			C08F-291/00	Based on patent EP 602763
CN 1203248	A			C08L-101/00	Div ex application CN 93101524
CN 1226588	A			C09D-133/08	Div ex application CN 93101524
TW 216437	A			C08L-033/08	
RU 2126428	C1			C08L-033/00	
NO 9300420	A			C08F-291/00	
AU 9332936	A			C08F-265/06	
CZ 9300170	A3			C08F-220/18	
SK 9300077	A3			C08F-220/00	
BR 9300471	A			C08L-033/12	
CA 2087570	A			C08L-101/08	
FI 9300559	A			C08F-002/22	
HU 66368	T			B05D-003/06	
CN 1088230	A			C08L-033/10	
NZ 245867	A			C08L-101/06	
IL 104680	A			C08J-003/05	

Abstract:

US 5306744 A

Formation of a radiation-curable, multistaged latex polymer, comprises (a) forming a multistage latex polymer comprising (1) a first stage polymer; and (2) a second stage polymer comprising at least one comonomer contg. acid functionality; (b) partially neutralising the acid functionality of the second stage polymer of the second stage polymer with a base; and (c) reacting the partially neutralised polymer with a monoethylenically unsatd. epoxide cpd.

A quat. ammonium phase transfer catalyst is pref opt. added before step (c).

USE/ADVANTAGE - The compsn. is useful in coatings, adhesives, inks and leather coatings, and is partic. useful as a coating on wood. The compsn. dries tack-free before curing. The final cured UV coating has excellent solvent resistance, water resistance, stain resistance, direct impact resistance and hot print resistance.

Dwg.0/0

TW 216437 A

An aqueous, radiation-curable, functionalized latex polymer composition and its preparation are disclosed. The composition is a multistaged latex polymer formed from a first stage polymer and a second stage polymer having α -unsaturated carbonyl functionalization which permits curing by UV radiation. The composition dries tack-free before curing. The final cured UV coating has excellent solvent resistance, water resistance, stain resistance, direct impact resistance and hot print resistance. The composition is useful in coatings, adhesives, inks and leather coatings, and is particularly useful as a coating on wood.

EP 602763 B

A radiation-curable latex multistage polymer comprising (a) a first stage polymer formed from a mixture of comonomers comprising (i) less than 10% by wt. of at least one crosslinking comonomer and (ii) a monomer or mixture of monomers selected from the group consisting of acrylic acid ester monomers, methacrylic acid ester monomers, acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, styrene, substituted styrenes, butadiene, acrylonitrile, ethylene and vinyl acetate, and (b) a second stage polymer having α , β -unsaturated carbonyl functionally, wherein the first and second stage polymers are mutually incompatible and the wt. ratio of the first stage polymer to the second stage polymer is from 20:80-70:30.

Dwg.0/0

US 5409971 A

Radiation-curable, multistaged latex polymer compsn., comprises: (a) a first stage polymer; and (b) a second stage polymer having α , β -unsatd. carbonyl functionality, where the second stage polymer is formed by the process of (i) forming a polymer comprising comonomer(s) contg. acid functionality; (ii) partially neutralising the acid functionality of the polymer with a base; and (iii) reacting the polymer having partially neutralised acid functionality with a monoethylenically unsatd. epoxide cpd.; and where the wt. ratio of the first stage polymer to the second stage polymer is 20-70:30-80 and the latex polymer compsn. is radiation curable without the need for the addn. of a separate multifunctional material.

USE/ADVANTAGE - High performance coatings. Excellent resistance to solvents, water staining and impact.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index Latest

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 352 Accession Number 9762473

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-211950

(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl. C08F299/00
C08F 2/44
C09D 5/00
C09D 5/02

(21)Application number : 05-035370

(71)Applicant : ROHM & HAAS CO

(22)Date of filing : 24.02.1993

(72)Inventor : WOLFERSBERGER MARTHA H
NOVAK RONALD W
SCHINDLER FREDERICK JAMES
BECKLEY RONALD SCOTT

(30)Priority

Priority number : 92 993161

Priority date : 18.12.1992

Priority country : US

(54) FUNCTIONALIZED MULTISTAGE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a polymer tack-free and improved in solvent resistance, water resistance, stain resistance, direct impact resistance and hot print resistance by containing a first stage polymer and a second stage polymer having α, β -unsaturated carbonyl functional groups.

CONSTITUTION: A multistage latex polymer containing 20-70 wt.% of a first stage polymer containing 10 wt.% or above of a comonomer for an alternating bond and 80-30 wt.% of a second stage polymer having an acid functionality is produced. The acid functionality of the second stage polymer of this polymer is neutralized partially with a base, and then, at need, added with a quaternary ammonium phase transition catalyst, and reacted with a monoethylenically unsaturated epoxide compound to produce a radiation-curable latex polymer composition containing 20-70 wt.% of the first stage polymer and 80-30 wt.% of the second stage polymer having α, β -unsaturated carbonyl functional groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 1 1 9 5 0

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 8 月 2 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F299/00	MRM	7442-4J		
2/44	MCS	7442-4J		
C09D 5/00	PNW	6904-4J		
5/02	PPU	6904-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 3 5 3 7 0

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 2 月 2 4 日

(31) 優先権主張番号 9 9 3 1 6 1

(32) 優先日 1 9 9 2 年 1 2 月 1 8 日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 5 9 0 0 0 2 0 3 5

ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPA
NY

アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9
ペンシルバニア州 フィラデルフィア、イ
ンディペンデンス モール ウェスト 1
0 0

(72) 発明者 マーサ ハーバット ウォルフアーズバー
ガー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州パークジ
ー、ベッドミニスター ロード 2 1 5 8

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 官能化された多段階重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 別個の単量体成分を必要としない、環境問題を生じない水性の放射線硬化性ラテックス重合体組成物の提供。

【構成】 この組成物は、第一段階重合体と、紫外線による硬化を可能にする α 、 β -不飽和カルボニル官能化を有する第二段階重合体とから生成された多段階ラテックス重合体である。この組成物は硬化前に乾燥して無粘着になる。最終の硬化した UV 被覆は優れた耐溶剤性、耐水性、汚染抵抗性、直接衝撃抵抗性および熱間被擦印抵抗性を有する。この組成物は被覆材、接着剤、インキ、およびレザーコーティングに有効であり、特に木材上の被覆として有効である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 第一段階重合体、および(b) α 、 β -不飽和カルボニル官能基を有する第二段階重合体を含んでおり、前記第一段階重合体：第二段階重合体の重量比が約20：80～約70：30である、放射線硬化性ラテックス重合体組成物。

【請求項2】 前記第一段階重合体：前記第二段階重合体の重量比が約30：70～約50：50である、請求項1の放射線硬化性ラテックス重合体組成物。

【請求項3】 前記第二段階重合体が(メタ)アクリレート官能基を含有している、請求項1の放射線硬化性ラテックス重合体組成物。

【請求項4】 前記第一段階重合体が、前記第一段階重合体の約10重量%未満の少なくとも1種の交叉結合用モノマーから生成されている、請求項1の放射線硬化性ラテックス重合体組成物。

【請求項5】 前記第一段階重合体が、約1重量%～約5重量%の少なくとも1種の交叉結合用モノマーから生成されている、請求項4の放射線硬化性ラテックス重合体組成物。

【請求項6】 前記交叉結合用モノマーがメタクリル酸アリルである、請求項4の放射線硬化性ラテックス重合体組成物。

【請求項7】 (a) (1) 第一段階重合体、および(2) 酸官能基を含有する少なくとも1種のモノマーを含んでいる第二段階重合体を含んでいる多段階ラテックス重合体を生成し、

(b) 前記多段階重合体の前記第二段階重合体の前記酸官能基を塩基で部分的に中和し、そして

(c) 部分的に中和された酸官能基を有する前記多段階重合体をモノエチレン性不飽和エポキシ化合物と反応させることを含んでいる、放射線硬化性多段階ラテックス重合体を生成する方法。

【請求項8】 部分的に中和された酸官能基を有する前記多段階重合体をモノエチレン性不飽和モノエポキシ化合物と反応させる前に、任意的に、第四級アンモニウム相転移触媒が添加される、請求項7の方法。

【請求項9】 (a) 水と、

(b) (1) 第一段階重合体、および(2) α 、 β -不飽和カルボニル官能基を有する第二段階重合体を含んでおり、前記第一段階重合体：第二段階重合体の重量比が約20：80～約70：30である、放射線硬化性ラテックス重合体とを含んでいる被覆性組成物。

【請求項10】 さらに、開始剤を含んでいる、請求項9の被覆性組成物。

【請求項11】 前記第一段階重合体：前記第二段階重合体の重量比が約30：70～約50：50である、請求項9の被覆性組成物。

【請求項12】 前記第二段階重合体が(メタ)アクリレート官能基を含有している、請求項9の被覆性組成物。

物。

【請求項13】 前記第一段階重合体が、前記第一段階重合体の約10重量%未満の少なくとも1種の交叉結合用モノマーから生成されている、請求項9の被覆性組成物。

【請求項14】 前記第一段階重合体が、約1重量%～約5重量%の少なくとも1種の交叉結合用モノマーから生成されている、請求項13の被覆性組成物。

【請求項15】 前記交叉結合用モノマーがメタクリル酸アリルである、請求項11の被覆性組成物。

【請求項16】 請求項9の被覆性組成物から形成された被覆。

【発明の詳細な説明】

【0001】 発明の分野

本発明は放射線硬化性重合体および被覆材に関し、特に、放射線硬化性の官能化された多段階ラテックス重合体およびその重合体を含有する放射線硬化性水性被覆材に関する。本発明はまた、官能化された多段階重合体を製造する方法およびその官能化された多段階重合体を放射線硬化性水性被覆材中の単量体の量を減少させるために使用する方法に関する。

【0002】 発明の背景

環境を汚染する溶剤や単量体の量を低くして適用することができる高性能の被覆材が必要とされている。水性の熱可塑性被覆材は環境汚染性溶剤を低量にして適用することができるが、それらは多くの用途に必要な、特に、部品が被覆後直ちに堆積されなければならない場合や基体が高温に加熱されることができない場合に必要、耐熱および耐薬品性を有していない。良好な耐熱および耐薬品性を与える化学的に硬化される被覆材は可使時間および硬化速度に問題がある。

【0003】 多官能性物質は紫外線(UV)硬化性組成物を与えるために水性ラテックス重合体とブレンドされてもよい。これら2成分系のUV硬化性組成物は問題をかかえている。

【0004】 第一に、たとえば単量体やオリゴマーのような多官能性物質は安全性や健康や環境の問題を呈するであろう。

【0005】 第二に、多官能性物質をラテックス重合体と混合することによる、2成分の非相溶性や追加工程の負担および非効率性を含む問題に遭遇する。多官能性物質は予め乳化されなければそれをラテックス重合体に添加することができないであろう。不適切な予備乳化は最終のUV硬化被覆における欠陥につながる。

【0006】 重合体の中に多官能性を組み入れることはこれら問題の解決をもたらす。多数の特許および刊行物は官能性ラテックス重合体エマルジョンから生成された水性UV硬化性組成物を開示している。

【0007】 米国特許第4,107,013号はラテックスと5～35%の乳化済み低分子量交叉結合剤とを含

有しているUV硬化性水性ラテックス塗料を教示しており、そのラテックスは未反応のアリル表面基を含有している共重合した2官能性単量体のシェル(shell)を有している。

【0008】米国特許第4, 244, 850号は不飽和樹脂粒子と乾燥剤塩エマルジョンと水不混和性有機溶剤とを含有している空気硬化性ラテックス被覆性組成物を教示している。不飽和樹脂はカルボキシルまたは1, 2-エポキシ官能基を有するモノエチレン性不飽和単量体1~20重量%から生成されており、その一部がそれぞれ1, 2-エポキシまたはカルボキシル官能基と反応して樹脂粒子上に不飽和部位を付与している。この樹脂は官能化以前に中和されない。

【0009】欧州特許出願EP 330, 246号はまず有機リン酸塩またはホスホン酸塩化合物またはそれらの混合物を(メタ)アクリレート誘導体またはその他の不飽和化合物またはスチレン誘導体と重合させ、それからエチレン性不飽和エポキシ含有単量体を添加することによって生成された硬化性分散物を教示している。

【0010】米国特許第4, 925, 893号は重合の初期に多官能性単量体から生成された少なくとも5重量%のゲル画分の付加および重合の後期にフタル酸ジアリルのような低反応性多官能性化合物の付加による残留不飽和を有する自動酸化性かつ放射線硬化性の塩化ビニリデン/塩化ビニル/2-エチルヘキシルアクリレートのラテックスを教示している。

【0011】欧州特許出願EP 442, 653号は官能基を含有する重合体の製造を教示している。カルボキシル官能性ラテックスをアジリジンと反応させることによってアミン官能性ラテックスを生成する。それから、アミン官能性ラテックスを、エノールカルボニル基ともう一つの官能基たとえば2-(アセトアセトキシ)エチルメタクリレートとの両方を有する材料と反応させてメタクリレート官能性重合体を与える。

【0012】Loutz 他Organic Coatings第8号第197~209頁(1986)は7/3比のプレーエマルジョン供給のコア/シェル導入によるエマルジョンの製造を教示している。シェルのプレーエマルジョンの中には2官能性単量体が含有されている。

【0013】以上、官能基を有する重合体エマルジョンから交叉結合性UV硬化性被覆材を製造するための多数の従来の試みを例示した。しかしながら、これら資料のどれにも、外側段階の中に α , β -不飽和カルボニル官能基を有している多段階ラテックス重合体およびその製造は教示または示唆されていない。

【0014】発明の概要

本発明は放射線硬化性の、官能化されたラテックス重合体組成物およびその製造に関する。この放射線硬化性ラテックス重合体組成物は第一段階重合体と、 α , β -不飽和カルボニル官能基を有する第二段階重合体とを有す

る多段階ラテックス重合体であり、前記第一段階重合体：前記第二段階重合体の重量比が約20:80~約70:30である。 α , β -不飽和カルボニル官能化は紫外線による硬化を可能にする。この重合体を含有する水性被覆材は硬化前に乾燥して無粘着になる。最終硬化被覆は耐溶剤性、耐水性、汚染抵抗性、直接衝撃抵抗性および熱間被捺印抵抗性(hot print resistance)を有する。この重合体は被覆材、接着剤、インキ、およびレザーコーティングに有効であり、特に、木材上の被覆として有効である。

【0015】本発明はまた、

- (a) (1) 第一段階重合体、および(2) 酸官能基を含有する少なくとも1種のコモノマーを含んでいる第二段階重合体を含んでいる多段階ラテックス重合体を生成し、
- (b) 前記多段階重合体の前記第二段階重合体の前記酸官能基を塩基で部分的に中和し、そして
- (c) 部分的に中和された酸官能基を有する前記多段階重合体をモノエチレン性不飽和エポキシド化合物と反応させることによって製造した放射線硬化性多段階重合体を生成する方法に関する。

【0016】発明の詳細

本発明の重合体は少なくとも2つの相互に非相溶性の共重合体から構成されている多段階ラテックス粒子である。本願明細書中に使用されている「ラテックス」はたとえば乳化重合のような通常の重合技術によって製造されてもよい水不溶性重合体の分散物を意味する。これら相互に非相溶性の共重合体は次のような形態学的構造、たとえば、コア/シェル、コアを不完全に包囲するシェル段階を有するコア/シェル粒子、複数のコアを有するコア/シェル粒子、相互に侵入している網状組織の粒子、および類似物、で存在してもよい。これらの場合、いずれも、粒子の表面積の大部分は少なくとも一つの外側段階によって占められており、そして粒子の内部は少なくとも一つの内側段階によって占められている。

【0017】2つの共重合体組成物の相互の非相溶性は様々な仕方決定できる。たとえば、相または段階の外観の差異を強調するための染色手法を使用する走査電子顕微鏡検査は一つの手法である。

【0018】本発明の官能化された多段階ラテックス重合体は「第一段階」と「第二段階」を含有するものとして記載される。ここに使用されている「第二段階」は一つまたはそれ以上の重合体が間に介在する即ち第一段階重合体の上にそして第二段階重合体の前に生成される可能性を排除することを意味しない。また、「第一段階」と「第二段階」は重合体がどのような順序で生成されたかを意味するためには使用されない。

【0019】本発明の官能化された多段階ラテックス重合体は約20:80~約70:30の、好ましくは約30:70~約50:50の、第一段階重合体：第二段階重合体の重量比を有する。

【0020】第一段階重合体は、約10重量%未満の少なくとも1種の交叉結合用モノマーを、好ましくは、第一段階モノマーの約1重量%〜約5重量%の量で、含有するモノマー混合物から生成されてもよい。

【0021】ここで使用されている「交叉結合用モノマー」は重合体組成物の初期生成の間に重合体組成物を交叉結合させる多官能性単量体または単量体混合物を意味する。後の乾燥またはその他の硬化手法は必要ない。このタイプのモノマーは周知であり、そして、それらは一様な交叉結合が起こるように官能基が実質的に等しい反応性を有している単量体を包含する。代表的には、かかるモノマーは少なくとも2個の付加重合性ビニリデン基を含有しており、そして2, 6-エステル基含有の多価アルコールの α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸エステルである。適する交叉結合用モノマーはアルキレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、たとえば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレートおよびトリエチレングリコールジメタクリレート; 1, 3-グリセロールジメタクリレート; 1, 1, 1-トリメチロールプロパンジメタクリレート; 1, 1, 1-トリメチロールエタンジアクリレート; ペンタエリトリールトリメタクリレート; 1, 2, 6-ヘキサントリアクリレート; ソルビトリールペンタメタクリレート; メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、ジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、ジビニルアセチレン、ジビニルエタン、ジビニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジアリルシアナミド、エチレングリコールジビニルエーテル、ジアリルフタレート、ジビニルジメチルシラン、グリセロールトリビニルエーテル、ジビニルアジペート; ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート; ジシクロペンテニルオキシ(メタ)アクリレート; グリコールモノジシクロペンテニルエーテルの不飽和エステル; 末端エチレン性不飽和を有する α , β -不飽和モノおよびジカルボン酸のアリルエステル、たとえば、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネートなど、を包含する。アリルメタクリレートが好ましい。

【0022】第一段階重合体の残余は広く様々な単量体または単量体混合物から生成することができる。これら単量体はアクリル酸エステル単量体、たとえば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、

ネオペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ボルニルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ミリスチルアクリレート、ペンタデシルアクリレート、ステアリルアクリレートなど; メタクリル酸エステル単量体、たとえば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ボルニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ミリスチルメタクリレート、ペンタデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレートなど; アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、スチレン、置換スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、エチレン、酢酸ビニルなど、を包含する。

【0023】たとえばブチルアクリレートやスチレンのような疎水性単量体は最終被覆に耐水性を付与するためには第一段階重合体の残余のための好ましい単量体である。

【0024】本発明の第二段階重合体は多段階重合体をして照射による硬化を受けることを可能にさせる α , β -不飽和カルボニル官能基を含有している。適するモノエチレン性不飽和官能基は(メタ)アクリレート、フマレート、マレエート、シンナメートおよびクロトネートなどである。(メタ)アクリレート官能基が好ましい。

【0025】ここで使用されているように、アクリレートおよびメタクリレートは「(メタ)アクリレート」と称され、アクリロイル基およびメタクリロイルは「(メタ)アクリロイル」と称され、そしてアクリル酸およびメタクリル酸は「(メタ)アクリル酸」と称される。

【0026】官能化されたラテックス重合体のエマルジョンは約25%〜約50%、好ましくは、約35%〜約45%の固形分を有することができる。

【0027】 α , β -不飽和カルボニル官能基は、第二段階重合体が約30重量%〜約60重量%の、好ましくは約35重量%〜約45重量%の酸含有モノマーまたはその混合物から生成されている多段階重合体を用いることによって第二段階重合体の中に組み入れられてもよい。有効な酸含有モノマーはカルボン酸官能基を有するそれらモノマーを包含し、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、ホスホエチルメタクリレートなどである。

【0028】酸官能基は、適切な塩たとえば水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどを使用して少なくとも部分的に中和され

る。加えて、第四級アンモニウム相転移剤、たとえば、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ジアルキルジメチルアンモニウムなどが添加されてもよい。塩基は第四級アンモニウム相転移剤が存在する場合には酸に対して約10モル%～約15モル%の量で添加される。塩基は第四級アンモニウム相転移剤が存在しない場合には酸に対して約～約30モル%の量で添加される。

【0029】それから、この第二段階の中に部分的に中和された酸官能基を有している多段階重合体はモノエチレン性不飽和モノエポキシドと反応させられる。適するモノエチレン性不飽和モノエポキシドはグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルシンナメート、グリシジルクロトネート、グリシジリタコネート、グリシジルノルボルネニルエステル、グリシジルノルボルネニルエーテルなどである。

【0030】被覆性配合物は無機酸やモノエチレン性不飽和モノエポキシドの加水分解の残留単量体副生物(たとえば、グリシジルメタクリレートの加水分解からのジヒドロキシプロピルメタクリレート、およびヒドロキシプロピルメタクリレートの更なる加水分解からのメタクリル酸)を含む水溶性物質の含量が約5.0重量%未満であることが好ましく、より好ましくは約3.0重量%未満、最も好ましくは約0.5重量%未満である。これら副生物の含量が5.0重量%未満である乾燥した被覆性組成物は改良された耐水性を有する。水溶性物質を除去するのに適する方法としては、イオン交換樹脂による処理、濾過などが挙げられる。

【0031】本発明の放射線硬化性組成物を利用することによって、配合被覆材の中に別個に単量体成分を存在させる必要性がなくなる。単量体の減量または省略は未硬化のおよび硬化した被覆性配合物の安全性や健康や環境に対する関わり合いを改善し、そして別個の単量体成分を有する被覆材の配合に関連する問題たとえば混合や分散の問題を解消する。官能基は直接に多段階ラテックス重合体の中に組み入れられ、単量体の減量または省略をもって一成分系を提供する。

【0032】配合被覆材は任意的には紫外線光開始剤を含有してもよい。任意的に使用できる光開始剤が低量であることは本発明の付随的利点である。光開始剤は全不揮発分の約0.2重量%～約1.0重量%の量で組成物に添加されてもよい。有効な光開始剤は開裂型開始剤、ハロゲン化多核ケトン、たとえば、米国特許第3,827,957号および第3,827,959号に開示されているような、クロロスルホン化ベンズアントン、クロロスルホン化フルオレノン、 α -ハロアルキル化ベンズアントン、および α -ハロアルキル化フルオレノン;ベンゾイン、そのエーテル、たとえば、メチルエーテル、エチルエーテル、イネプロピルエーテル、ブチルエーテル、オクチルエーテルなど;カルボニル化合物、たとえば、ジアセチル、ベンジルなど;硫黄化合物、たとえ

ば、ジフェニルスルフィド、ジチオカルバメートなど; α -クロロメチルナフタレンおよびアントラセン;を包含する。その他の有効な光開始剤は米国特許第3,759,807号に開示されているようなアルキルフェノンおよびベンゾフェノンを包含する。顔料入り被覆材のために適する光開始剤は米国特許第3,915,824号および3,847,771号に示唆されている。開裂型光開始剤は最も好ましい。

【0033】配合被覆材は被覆材が熱によって硬化する場合には熱開始剤を、または被覆材が自動酸化によって硬化する場合には触媒を含有してもよい。熱開始剤は全不揮発分の約0.5重量%～約2重量%の量で組成物に添加される。有効な熱開始剤はアゾ化合物、たとえば、アゾビスイソプロチロニトリルなど;有機過氧化物、たとえば、ケトンペルオキシド、ヒドロペルオキシド、アルキルペルオキシド、アシルペルオキシド、ペルオキシエステルなど;および無機過氧化物、たとえば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素など、を包含する。自動酸化的硬化のために有効な触媒はコバルトの塩、たとえば、酢酸コバルト、ナフテン酸コバルトなど、を包含する。

【0034】さらに、通常の被覆材成分、たとえば、顔料、分散剤、界面活性剤、凝集剤、湿潤剤、レオロジー改質剤、増粘剤、乾燥遅延剤、消泡剤、着色剤、ワックス、保存剤、熱安定剤、紫外光安定剤などは、本発明において使用されてもよい。

【0035】放射線硬化性被覆材を適用する技術はロール塗布、カーテン塗布、吹き付けなどを包含する。

【0036】配合被覆材は混合物から水の大部分または全部が蒸発した後に放射線の適用によってまたは加熱によって硬化または交叉結合されてもよい。有効な放射線は電離線、電子ビーム線、紫外線を包含する。紫外線源は日光、水銀灯、炭素アーク灯、キセノンランプなどを包含する。中圧の水銀灯が好ましい。

【0037】本発明の放射線硬化性組成物を含有している配合被覆材はトップコート、中間コート、およびプライマーコートとして使用されてもよい。この被覆材は、たとえば、塗料、たとえば、木材用ラッカー;接着剤;インキ、たとえば、スクリーン印刷インキ、凸版および平版印刷インキ;プラスチック、たとえば、ビニルシート、ポリ塩化ビニル床材;繊維;紙、たとえば、紙および厚紙用のオーバープリントワニス;皮革;電子回路や印刷版や紫外線硬化を使用するその他の複合材の上のはんだマスクフォトレジスト;を含めて水性の放射線硬化性配合物の臭気や毒性や粘度を減少させる必要のある分野に有効である。この被覆材は木材たとえばキャビネットや家具や床の上に適用するのに特に有効である。

【0038】次に、実施例によって本発明を例証する。それら実施例は本発明のその他の応用が当業者には明らかになるであろうので本発明を制限するものとして解さ

れるべきでない。

【0039】実施例1

多段階重合体の製造

通常の徐々に添加する、レドックス開始の、2段階乳化重合工程によって、多段階重合体1、2、3および4を製造した。添加された各成分の量は第1. 1表に示されている。単量体エマルジョンIおよびIIは第1. 1表に従って、適切な単量体を水およびラウリル硫酸ナトリウム(SLS)と混合することによって調製した。水とSLSを反応釜に装填し、そして60℃に加熱した。硫酸第一鉄7水和物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)の0. 15%溶液を加えた。5分後に、単量体エマルジョンIの4%部を加え、その後、脱イオン水の中の過硫酸アンモニウム(APS)および重亜硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)の溶液を加えた。10分維持した後に、単量体エマルジョンIの残部の供給を、開始剤の補助供給と共に、開始

した。単量体エマルジョンは180分にわたって、そして開始剤の補助供給は200分にわたって逐次添加した。両者は第一段階と第二段階の間に10分間の停止があった。単量体エマルジョンIIの供給の完了後に、63℃の温度を維持し続けながら開始剤の補助供給はさらに20分間継続した。それから、反応釜を55℃に冷却した。各対の添加の後に55℃に保持された20分間でt-ブチルヒドロペルオキシド(tBHP)(70%)およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム(SSF)の水溶液を逐次添加した。それから、多段階重合体を室温に冷却し、そして100メッシュおよび325メッシュのスクリーンを通して濾過した。

【0040】多段階重合体の組成は第1. 2表に示されている。

【表1】

第1.1表 (注: 数値は全てg数である)

多段階重合体	1	2	3	4
<u>反応釜</u>				
脱イオン(DI)水	635.1	635.1	635.1	635.1
SLS(28%)	1.1	1.1	1.1	1.1
0.15% FeSO ₄ ·7H ₂ O	5.3	5.3	5.3	5.3
APS/DI水	0.23/11.1	0.23/11.1	0.23/11.1	0.23/11.1
Na ₂ S ₂ O ₅ /DI水	0.05/11.1	0.05/11.1	0.05/11.1	0.05/11.1
<u>単量体エマルジョンI</u>				
DI水	133.7	133.7	107.0	107.0
SLS(28%)	23.0	23.0	18.4	16.0
アクリル酸ブチル	227.9	173.0	134.0	142.8
スチレン	148.1	203.0	157.2	167.8
メタクリル酸	4.0	4.0	3.2	3.2
メタクリル酸アリル	20.0	20.0	25.6	6.4
<u>単量体エマルジョンII</u>				
DI水	133.7	133.7	160.5	160.5
SLS(28%)	23.0	23.0	27.6	24.0
アクリル酸ブチル	156.3	156.3	225.1	225.1
スチレン	43.7	43.7	62.9	62.9
メタクリル酸	200.0	200.0	192.0	192.0
n-ドデシルメルカプタン	1.48	1.48	2.40	2.40
<u>開始剤の補助供給</u>				
APS/DI水	1.14/84.4	1.14/84.4	1.14/84.4	1.14/84.4
Na ₂ S ₂ O ₅ /DI水	1.14/84.4	1.14/84.4	1.14/84.4	1.14/84.4
<u>溶液(2X)</u>				
tBHP/DI水	0.86/2.2	0.86/2.2	0.86/2.2	0.86/2.2
SSF/DI水	0.40/13.3	0.40/13.3	0.40/13.3	0.40/13.3

第1.2表

多段階 重合体	第一段階の 組成 (重量)	第二段階の 組成 (重量)	第一段階/ 第二段階重量比
1	57.0 BA / 37.0 Sty / 1.0 MAA / 5.0 ALMA	39.1 BA / 10.9 Sty / 50.0 MAA / 0.37 n-DDM	50:50
2	43.3 BA / 50.7 Sty / 1.0 MAA / 5.0 ALMA	39.1 B / 10.9 Sty / 50.0 MAA / 0.37 n-DDM	50:50
3	41.6 BA / 49.1 Sty / 1.0 MAA / 8.0 ALMA	46.9 BA / 13.1 Sty / 40.0 MAA / 0.50 n-DDM	40:60
4	44.6 BA / 52.4 Sty / 1.0 MAA / 2.0 ALMA	46.9 BA / 13.1 Sty / 40.0 MAA / 0.50 n-DDM	40:60

注:

BA アクリル酸ブチル

Sty スチレン

MAA メタクリル酸

ALMA メタクリル酸アリル

n-DDM n-ドデシルメルカプタン

【0041】実施例2

多段階重合体の官能化

官能化された多段階重合体1

134.9gの脱イオン水の中の34.8ミリ当量の水酸化アンモニウムを添加することによって部分的に中和され、そして、45.0gの脱イオン水の中の17.4ミリ当量の水酸化テトラブチルアンモニウムを添加することによって触媒された、200.0gの多段階重合体1 (232ミリ当量酸) の攪拌混合物に、80℃で、2000ppmのブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) を含有する24.7g (174ミリ当量) のグリシジルメタクリレートを添加した。グリシジルメタクリレートへの添加直後の反応混合物の酸当量は0.51ミリ当量/gであった。80℃で4時間後に、酸当量は0.19ミリ当量/gに低下し、それは共重合した酸がグリシジルメタクリレートの78重量%と反応したことを意味している。室温に冷却後、この官能化された多段階重合体1は気-液クロマトグラフィーによって分析したところ、

1.3重量%のジヒドロキシプロピルメタクリレートおよび50ppm未満の未反応グリシジルメタクリレートを含有していた。このラテックスエマルジョンの全固形分は24.6重量%であった。

【0042】官能化された多段階重合体2

199.5gの脱イオン水の中の85.5ミリ当量の水酸化アンモニウムを添加することによって部分的に中和され、そして100.0gの脱イオン水の中の42.8ミリ当量の水酸化テトラブチルアンモニウムを添加することによって触媒された、500.0gの多段階重合体2の攪拌混合物に、80℃で、2000ppmのBHTを含有する60.8g (427.5ミリ当量) のグリシジルメタクリレートを添加した。80℃で4時間後に、グリシジルメタクリレートの79重量%が、共重合した酸と反応していた。室温に冷却した後、この官能化された多段階重合体2は気-液クロマトグラフィーによって分析したところ、1.6重量%のジヒドロキシプロピルメタクリレートおよび50ppm未満の未反応グリシジ

ルメタクリレートを含有していた。このラテックスエマルジョンの全固形分は28.9重量%であった。

【0043】官能化された多段階重合体3

56.4gの脱イオン水の中の6.48ミリ当量の水酸化アンモニウムを添加することで部分中和され、そして56.4gの脱イオン水の中の15.8ミリ当量の水酸化テトラブチルアンモニウムを添加することで触媒された、200.0gの多段階重合体3の攪拌混合物に、80℃で、2000ppmのBHTを含有する22.4g(157.5ミリ当量)のグリシジルメタクリレートを添加した。80℃で4時間後には、グリシジルメタクリレートの80重量%が、共重合した酸と反応していた。室温に冷却後、この官能化された多段階重合体3は気液クロマトグラフィーによって分析したところ、1.6重量%のジヒドロキシプロピルメタクリレートおよび50ppm未満の未反応グリシジルメタクリレートを含有していた。このラテックスエマルジョンの全固形分は28.8重量%であった。

【0044】官能化された多段階重合体4

79.2gの脱イオン水の中の43.2ミリ当量の水酸化アンモニウムを添加することで部分中和され、そして33.9gの脱イオン水の中の16.2ミリ当量の水酸

化テトラブチルアンモニウムを添加することで触媒された、196.6gの多段階重合体4の攪拌混合物に、80℃で、2000ppmのBHTを含有する23.0g(162.0ミリ当量)のグリシジルメタクリレートを添加した。80℃で4時間後には、グリシジルメタクリレートの72重量%が、共重合した酸と反応していた。室温に冷却後、この官能化された多段階重合体4は気液クロマトグラフィーによって分析したところ、1.5重量%のジヒドロキシプロピルメタクリレートおよび50ppm未満の未反応グリシジルメタクリレートを含有していた。このラテックスエマルジョンの全固形分は28.7重量%であった。

【0045】実施例3

被覆性配合物の製造

官能化された多段階重合体と、光開始剤(ダロキュア(Darocure)(登録商標)1173)と、脱イオン水を、第3.1表に従って混合することによって、被覆性配合物を製造した。pHは水酸化アンモニウムの15%溶液を使用して7.5に調節した。これら被覆性配合物は試験のために基体に適用する前に一晩放置した。

【表3】

第3.1表

被覆性 配合物	多段階 重合体	多段階重合体 (g)	光開始剤 (g)	脱イオン水 (g)
1	1	43.43	0.11	1.46
2	2	38.54	0.11	6.35
3	3	43.31	0.13	1.56
4	4	37.25	0.11	7.64

【0046】実施例4

比較用被覆性配合物の製造

重合体ラテックス

比較配合物中に使用されたラテックス重合体エマルジョンは紫外線硬化性被覆材の中に多官能性アクリレートとの組み合わせで使用するために販売されている通常の非官能性アクリル系乳化重合体である。

【0047】多官能性アクリレートの予備乳化

12.5cmの内径を有する1.2リットルの金属バケツに、6.7cmのカウルズ(Cowles)のご歯状ブレードの付いた分散機を取りつけた。バケツの中で、125.8gの脱イオン水に12.5gの界面活性剤(トリトン(Triton)(登録商標)GR-5M)を添加した。初期には1000~1200rpmであり、そして泡立ちが許されるように攪拌が2000rpmに増加する分散機と

共に、3ミリリットルのプラスチック滴下器を使用して375gのトリメチロールプロパントリアクリレート(「TMPTA」)を20分かけて添加した。トリメチロールプロパントリアクリレートの添加後に、攪拌は10分間で3000rpmに増加した。

【0048】比較用被覆性配合物の製造

5cm攪拌機を取り付けた2リットルの金属ボトルの中で、0.9gの光開始剤(ダロキュア(登録商標)1173)を844.9gのラテックス重合体エマルジョンに添加した。それから、予備乳化した多官能性アクリレート(75%)を3ミリリットルのプラスチック滴下器から15分かけて、丁度小さな表面渦を維持するように攪拌しながら、滴加した。多官能性アクリレートの添加完了後に、混合物をさらに30分間攪拌した。小さな表面渦を保つように攪拌を調節して混合物に8.8gの会

合性増粘剤溶液（アクリゾル（Acrysol）（登録商標）R M-825—水中の5%固形分）を添加した。混合物をさらに15分間攪拌した。混合物を使用前に少なくとも16時間平衡化させた。この配合物の粘度はブルックフィールド粘度計によって測定したときに約90センチポアズであった。

【0049】実施例5

被覆試料の作成

約1ミルの最終乾燥被膜厚さを作成するのに適する湿潤フィルム適用機を使用して、被覆性配合物および比較配合物を、磨いてないアルミニウムまたは磷酸塩処理したスチールのパネルに適用した。被覆は室温で15分間、それから強制通風炉内で150°Fで10分間乾燥した。それから、この被覆パネルを、2個の200ワット/インチの中圧水銀灯を取り付けたRPCモデル1202UV処理機に、20フィート/分のベルト速度（約2ジュール/cm²の全エネルギー）で1回通して、硬化した。

【0050】実施例6

性能試験

官能化された多段階重合体から形成した被覆の性能特性を比較配合物から形成した被覆の性能特性と比較した。

【0051】耐溶剤性

各々の硬化した被膜を有する磷酸塩処理スチールパネルの上の約0.75インチの長さを、メチルエチルケトンで飽和した綿先端の木製綿棒で、前後に強制的に擦った。前方と後方の摩擦動作は1回の「ダブル摩擦」と数えた。各硬化被膜を基体まで穿通するのに必要なダブル摩擦の回数を求めた。結果は第6.1表に報告されている。数値が高い程、良好な耐溶剤性を意味する。

【0052】脱イオン水に対する耐性

各々の硬化した被膜を有するアルミニウムパネルの上に、脱イオン水で飽和したチーズクロスの1平方センチメートルの片を置いた。24mmのプラスチックキャップをチーズクロスの上に置き、そして室温で16時間放置した。それから、キャップを除去し、そしてパネルをティッシュで拭って乾燥させた。パネルを24時間回復させた。それから、硬化被膜を耐水性について、0（欠陥なし）～5（硬化被膜が溶解した）の等級で評価した。結果は第6.1表に報告されている。

【0053】50%エタノールに対する耐性

各々の硬化した被膜を有するアルミニウムパネルの上に、50%エタノールで飽和したチーズクロスの1平方センチメートルの片を置いた。24mmのプラスチックキャップをチーズクロスの上に置き、そして室温で16時間放置した。それから、キャップを除去し、そしてパネルをティッシュで拭った乾燥させた。パネルを24時間回復させた。それから、硬化被膜を50%エタノールに対する耐性について、0（欠陥なし）～5（硬化被膜が溶解した）の等級で評価した。結果は第6.1表に報告

されている。

【0054】靴墨に対する抵抗性

各々の硬化した被膜を有するアルミニウムパネルの上に、靴墨で飽和したチーズクロスの1平方センチメートルの片を置いた。24mmのプラスチックキャップをチーズクロスの上に置き、そして室温で16時間放置した。それから、キャップを除去し、そしてパネルをティッシュで拭った清浄にした。パネルを24時間回復させた。それから、硬化被膜を靴墨抵抗性について、0（染色なし）～5（完全に変色した）の等級で評価した。結果は第6.1表に報告されている。

【0055】鉛筆硬度

被覆し硬化した各々のスチールパネルを、機械的ホルダーを使用して鉛筆硬度について試験した。硬度の異なる鉛筆の芯を先端を平らにし、それから被膜に対して45°の角度で、鉛筆の芯が破壊するか又は被膜を貫いて基体に達する切り裂きが生じるまで、押しつけた。被覆硬度は、硬度が順に増加する次のチャートに従って、被膜を切り裂かない最も硬い鉛筆の芯によって等級付けした：6B、5B、4B、3B、2B、B、HB、F、H、2H、3H、4H、5H、6H、7H、8H。結果は第6.1表に報告されている。鉛筆硬度がHBより大きいまたはそれに等しい被膜は満足な性能を有する。

【0056】表面損傷抵抗性

被覆し硬化した各々のスチールパネルを、指の爪の背面で被膜を数回激しく叩くことによって、表面損傷抵抗性について試験した。被膜を0～5の等級で評価し、5は痕跡なしである。結果は第6.1表に報告されている。表面損傷抵抗性の等級が4より大きいまたはそれに等しい被膜は満足な性能を有する。

【0057】熱間被捺印抵抗性

被覆し硬化した各々のスチールパネルを熱間被捺印抵抗性について試験した。スチールパネルの被覆面の上にチーズクロスの片を置き、そして4ポンド/平方インチの圧力で150°Fで4時間保った。被膜を0～5の等級で評価し、0は捺印なしであり、1はパターンが25%見え、2はパターンが50%見え、3はパターンが75%見え、4はパターンが100%見え、5はクロスを除去するのが困難である。結果は第6.1表に報告されている。被捺印抵抗性の等級が2より小さいまたはそれに等しい被膜は満足な性能を有する。

【0058】直接衝撃抵抗性

被覆し硬化した各々のスチールパネルを、ガードナー（Gardner）落下重量衝撃試験機モデル#1G1120によって直接衝撃抵抗性について試験した。各々の硬化した被膜を有する試験試料を、被覆面が、荷重を持つ落下する圧子のためのトラックとして作用する案内管の基底のダイに面するように、置いた。荷重を持つ圧子を特定の高さに挙げ、そして放した。各被膜を衝撃後に検査した。被膜が破壊しなかった場合には、同試料の新しい領

域上で、圧子をもっと高い位置から放すことによって、再度繰り返した。被覆が破壊した場合には、新しい領域を、より低い位置で試験した。各試験試料は被膜を破壊するのに必要な最小のインチポンドの力として等級付けした。結果は第 6. 1 表に報告されている。20 イン

チーポンドより大きい直接衝撃強さを有する被膜は木製基体上で十分な性能を有し、30 インチポンドより大きい直接衝撃強さは特に好ましい。

【表 4】

第 6. 1 表

性能 試験	比較 配合物 1	被覆性 配合物 1	被覆性 配合物 2	被覆性 配合物 3	被覆性 配合物 4
耐溶剤性	優れている	優れている	良い	優れている	優れている
MEK 摩擦	> 200	> 200	94	> 200	> 200
脱イオン水 に対する耐性	優れている 0	優れている 0	良い 2	良い 1 ~ 2	優れている 0
50% エタノール に対する耐性	普通 4	非常に良い 0.5	良い 1	非常に良い 0.5	良い 1
乾墨抵抗性	非常に良い 0.2	非常に良い 0.2	非常に良い 0.2	良い 1	良い 1
鉛筆硬度	2 H	F	F	F	F
表面損傷 抵抗性	優れている 5	優れている 5	良い 4	良い 4	良い 4
熱間 被擦印抵抗性	非常に良い 0.5	非常に良い 0.5	非常に良い 0.5	非常に良い 0.5	非常に良い 0.3
直接衝撃 抵抗性	普通 22 ~ 23	非常に良い 46 ~ 47	良い 34 ~ 35	普通 20 ~ 21	普通 18 ~ 19

【0059】本発明の官能化された多段階重合体から生成された紫外線硬化性被覆材（被覆性配合物 1 ~ 4）は被覆材の製造に工程を付加し安全性や健康や環境の問題

に關与する別個の単量体成分を含有しないにもかかわらず、比較用紫外線硬化性被覆材（比較用被覆性配合物 1）にほぼ匹敵する性能特性を有する。

フロントページの続き

- (72) 発明者 ロナルド ウィリアム ノバック
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州オッツビ
 ル, レッドヒル ロード 191
- (72) 発明者 フレデリック ジェームズ スキンドラー
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州フォート
 ワシントン, スキバック バイク 32
 7
- (72) 発明者 ロナルド スコット ベックリー
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州ギルバー
 ツビル, ケルマン ロード 513